

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3807571 A1**

⑤① Int. Cl. 4:  
**C08L 83/07**  
C 09 D 3/82

②① Aktenzeichen: P 38 07 571.7  
②② Anmeldetag: 8. 3. 88  
②③ Offenlegungstag: 22. 9. 88

DE 3807571 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
09.03.87 JP P 53662/87

⑦① Anmelder:  
Kansai Paint Co., Ltd., Amagasaki, Hyogo, JP

⑦④ Vertreter:  
Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;  
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 8000 München; Gudel,  
D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;  
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000  
München

⑦② Erfinder:  
Isozaki, Osamu, Yokohama, Kanagawa, JP; Nakai,  
Noboru, Hiratsuka, Kanagawa, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Bei niedrigen Temperaturen härtbare Harzmasse

Es wird eine Harzmasse beschrieben, die bei niedrigen  
Temperaturen härtbar und dadurch gekennzeichnet ist, daß  
sie folgende Komponenten enthält:

- (a) ein Vinylcopolymeres, hergestellt aus einem bestimmten  
Polysiloxan-Macromonomeren und einem Epoxy-enhalten-  
den Vinylmonomeren und
- (b) eine 6fach koordinierte Organoaluminium-Chelatverbin-  
dung und/oder eine 8fach koordinierte Organozirkon-Che-  
latverbindung.

DE 3807571 A1

## Patentansprüche

1. Bei niedrigen Temperaturen härtbare Harzmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthält:

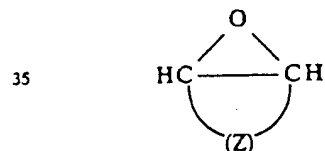
- (a) ein Vinylcopolymer, hergestellt aus einem Polysiloxan-Macromonomer und einem Epoxy-enhaltenden Vinylmonomer, wobei das Polysiloxan-Macromonomer hergestellt wurde durch Umsetzung von 70 bis 99,999 Mol-% einer Verbindung (A), dargestellt durch die Formel



in welcher  $\text{R}_1$  eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Phenyl darstellt und  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  jeweils für Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxy stehen, mit 30 bis 0,001 Mol-% einer Verbindung (B), dargestellt durch die Formel



in welcher  $\text{R}_5$  ein Wasserstoffatom oder Methyl repräsentiert,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$  und  $\text{R}_8$  jeweils für Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen, wobei wenigstens einer der Reste  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$  und  $\text{R}_8$  Hydroxy oder Alkoxy ist, und  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, wobei das Polysiloxan-Macromonomer pro Molekül wenigstens zwei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxy und Alkoxy, und ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 400 bis 100 000 aufweist, und das Epoxy-enhaltende Vinylmonomer an seinem Ende die Gruppe



trägt, in welcher (Z) mit der C-C-Bindung eine alicyclische Gruppe bildet; und  
(b) eine 6fach koordinierte Organoaluminium-Chelatverbindung und/oder eine 8fach koordinierte Organozirkon-Chelatverbindung.

2. Harzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (A) wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe von Methyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Butyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyltributoxysilan, Phenyltrisilanol und Methyltrisilanol ist.

3. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (A) wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe von Methyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan und Phenyltrisilanol ist.

4. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) wenigstens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe von

$\gamma$ -Acryloxyethyltriethoxysilan,  
 $\gamma$ -Methacryloxyethyltriethoxysilan,  
 $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan,  
 $\gamma$ -Methacryloxypropyltriethoxysilan,  
 $\gamma$ -Acryloxypropyltrimethoxysilan,  
 $\gamma$ -Methacryloxybutyltriethoxysilan und  
 $\gamma$ -Acryloxypropyltrisilanol,  
ist.

5. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) wenigstens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe von

$\gamma$ -Acryloxyethyltriethoxysilan,  
 $\gamma$ -Methacryloxyethyltriethoxysilan,  
 $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan,  
 $\gamma$ -Methacryloxypropyltriethoxysilan und  
 $\gamma$ -Acryloxypropyltrisilanol,  
ist.

6. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan-Macromono-

verschlechterten Oberflächenglätte führt. Wenn die Harzmasse nur mit dem in der Luft befindlichen Wasser gehärtet werden soll, benötigt sie weiterhin eine lange Härtingszeit und es ist schwierig, die vollständige Härtung im Inneren der Harzmasse zu erreichen, da die Härtung von der Oberfläche her fortschreitet, was zu einer geringeren Härte führt. Ein weiteres Problem tritt dann dadurch auf, daß das gehärtete Produkt leicht schrumpft und eine schlechte Oberflächenglätte aufweist.

Es sind auch polymerisierbare ungesättigte Harzmassen vom Einzelpackungs-Typ bekannt, die mit der aktiven Energie von ultravioletten Strahlen, Elektronenstrahlen und dgl. gehärtet werden. Diese Zusammensetzungen weisen den Nachteil auf, daß man dazu eine Bestrahlungsvorrichtung benötigt.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine Einzelpackungs-Harzmasse zur Verfügung zu stellen, die sich leicht durch Vernetzung bei niedriger Temperatur härten läßt, wenn man sie in Luft stehen läßt, und die einfach zu handhaben ist.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Schaffung einer Harzmasse, die mit geringeren Mengen an Nebenprodukten unter Erhalt eines gehärteten Produkts mit zufriedenstellenden Eigenschaften gehärtet werden kann.

Noch ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Schaffung einer Harzmasse, die sich im allgemeinen einheitlich, d. h. mit einem verminderten Unterschied zwischen der Oberfläche und dem Inneren, härten läßt und ein gehärtetes Produkt mit ausreichender Härte und dennoch praktisch frei von Schrumpfung ergibt.

Diese und andere Ziele und Merkmale der Erfindung werden sich aus der folgenden Beschreibung ergeben.

Die vorliegende Erfindung schafft eine Harzmasse, die bei tieferen Temperaturen gehärtet werden kann und dadurch gekennzeichnet ist, daß sie enthält.

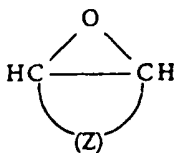
(a) ein Vinylcopolymer, hergestellt aus einem Polysiloxan-Macromonomer und einem Epoxy-enthaltenden Vinylmonomer, wobei das Polysiloxan-Macromonomer hergestellt wurde durch Umsetzung von 70 bis 99,999 Mol-% einer Verbindung (A), dargestellt durch die Formel



in welcher  $\text{R}_1$  eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Phenyl darstellt und  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  jeweils für Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxy stehen, mit 30 bis 0,001 Mol-% einer Verbindung (B), dargestellt durch die Formel



in welcher  $\text{R}_5$  ein Wasserstoffatom oder Methyl repräsentiert,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$  und  $\text{R}_8$  jeweils für Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen, wobei wenigstens einer der Reste  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$  und  $\text{R}_8$  Hydroxy oder Alkoxy ist, und  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, wobei das Polysiloxan-Macromonomer pro Molekül wenigstens zwei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxy und Alkoxy, und ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 400 bis 100 000 aufweist, und das Epoxy-enthaltende Vinylmonomer an seinem Ende die Gruppe



trägt, in welcher (Z) mit der C-C-Bindung eine alicyclische Gruppe bildet, und

(b) eine 6fach koordinierte Organoaluminium-Chelatverbindung und/oder eine 8fach koordinierte Organozirkon-Chelatverbindung. (Im folgenden wird das Epoxy-enthaltende Vinylmonomer als "alicyclisches Epoxy-enthaltendes Vinylmonomer" bezeichnet).

Während das Vinylcopolymer als die Harzkomponente der vorliegenden Harzmassen dient, wirken die vom Polysiloxan-Macromonomer, das als eine der Monomerkomponenten eingesetzt wird, herrührende Silanolgruppe und die Epoxygruppe, die sich von dem alicyclischen Epoxy-enthaltenden Vinylmonomer, das als andere Monomerkomponente dient, ableitet, als die funktionellen Haupt-Vernetzungsgruppen. Weiterhin bildet, wenn das Macromonomer Alkoxygruppen aufweist, die Alkoxygruppe Silanol, wenn sie mit dem Wasser in der Luft hydrolysiert wird. Die Silanolgruppe dient dann als funktionelle Vernetzungsgruppe.

In der vorliegenden Harzmasse, die solche funktionelle Vernetzungsgruppen aufweist, verdampft das Chelatierungsmittel aus der Organoaluminium-Chelatverbindung und/oder der Zirkon-Chelatverbindung, die als Vernetzungsmittel dient, wodurch die vernetzende Härtung bei niedriger Temperatur eingeleitet wird. Wahr-

mer pro Molekül durchschnittlich 0,2 bis 1,9 polymerisierbare ungesättigte Bindungen aufweist.

7. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxy-enhaltende Vinylmonomer jeweils mindestens eine Epoxygruppe, eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte polymerisierbare Bindung und eine Carbonylgruppe aufweist.

8. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylcopolymer hergestellt wurde aus 0,01 bis 98 Gew.-% des Polysiloxan-Macromonomeren und 99,99 bis 2 Gew.-% des Epoxy-enhaltenden Vinylmonomeren. 5

9. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylcopolymer hergestellt wurde aus 0,01 bis 80 Gew.-% des Polysiloxan-Macromonomeren, 1 bis 90 Gew.-% des Epoxy-enhaltenden Vinylmonomeren und bis zu 98,99 Gew.-% anderer polymerisierbarer Vinylmonomeren. 10

10. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylcopolymer ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von ungefähr 3000 bis ungefähr 200 000 aufweist.

11. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylcopolymer ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von ungefähr 10 000 bis ungefähr 80 000 aufweist.

12. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die 6fach koordinierte Organoaluminium-Chelatverbindung weder Hydroxy- noch Alkoxygruppen aufweist, die direkt an das Aluminiumatom gebunden sind. 15

13. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die 8fach koordinierte Organozirkon-Chelatverbindung weder Hydroxy- noch Alkoxygruppen aufweist, die direkt an das Zirkonatom gebunden sind. 20

14. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die 6fach koordinierte Organoaluminium-Chelatverbindung wenigstens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe von

Aluminiumtris(ethylacetoacetat),

Tris(trifluoracetylacetonato)aluminium,

Tris(hexafluoracetylacetonato)aluminium, 25

Tris(ethylacetoacetato)aluminium,

Tris(n-propylacetoacetato)aluminium,

Tris(iso-propylacetoacetato)aluminium,

Tris(n-butylacetoacetato)aluminium,

Tris(salicylaldehydato)aluminium, 30

Tris(2-ethoxycarbonylphenolat)aluminium,

Tris(acetylacetonato)aluminium und

Tris(ethylacetonato)aluminium,

ist.

15. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die 8fach koordinierte Organozirkon-Chelatverbindung wenigstens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe von Tetra- 35

kis(oxalsäure)zirkon,

Tetrakis(acetylaceton)zirkon,

Tetrakis(n-propylacetoacetato)zirkon,

Tetrakis(ethylacetoacetato)zirkon und 40

Tetrakis(salicylaldehydato)zirkon,

ist.

16. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie umfaßt 0,01 bis 30 Gew.-Teile der 6fach koordinierten Organoaluminium-Chelatverbindung und/oder der 8fach koordinierten Organozirkon-Chelatverbindung pro 100 Gew.-Teile des Vinylcopolymeren. 45

17. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie umfaßt 0,1 bis 15 Gew.-Teile der 6fach koordinierten Organoaluminium-Chelatverbindung und/oder der 8fach koordinierten Organozirkon-Chelatverbindung pro 100 Gew.-Teile des Vinylcopolymeren.

#### Beschreibung

50

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Harzmassen, die bei niedrigen Temperaturen härtbar sind.

Aus Gründen der Senkung von Energiekosten ist es äußerst erwünscht, Harzmassen zu entwickeln, die bei tiefen Temperaturen gehärtet werden können.

Bisher sind als bei niedriger Temperatur härtbare Harzmassen hauptsächlich getrennt verpackte Harzmassen, wie z. B. Polyol/Isocyanat, Epoxy/Polyamin und ähnliche Zusammensetzungen verwendet worden. Diese Zwei- 55

Paket-Harzmassen sind umständlich zu handhaben, da die Komponenten der Zusammensetzung getrennt in zwei Paketen aufbewahrt und kurz vor der Verwendung zusammengemischt werden. Außerdem sind die Harzmassen, die ein Isocyanat umfassen, stark toxisch, was ein großer Nachteil ist.

Andererseits sind auch Einzelpackungs-Harzzusammensetzungen bekannt, die bei niedriger Temperatur 60

härtbar sind. Zum Beispiel beschreibt die JP-A-67 553/1985 eine Zusammensetzung, die eine Aluminium-Chelatverbindung und ein Vinylpolymer, das als Monomerkomponent ein Alkoxysilan, wie z. B. Methacryloxypropyltrimethoxysilan, enthält, umfaßt. Bei dieser Zusammensetzung dient die von der Hydrolyse der Alkoxysilangruppen herrührende Silanolgruppe hauptsächlich als funktionelle Vernetzungsgruppe, so daß die Notwendigkeit besteht, eine 65

große Wassermenge für die Hydrolyse der Alkoxysilangruppe einzusetzen, falls man ein gehärtetes Produkt mit ausreichender Härte zu erhalten wünscht. Folglich entsteht durch die Hydrolyse eine große Menge an Alkohol usw. als Nebenprodukt, was beim gehärteten Produkt zu einer rauen Oberfläche und demgemäß zu einer

scheinlich treten dabei die folgenden verschiedenen Härtingsreaktionen auf:

- (A) Kondensation zwischen den Silangruppen.
- (B) Kondensation von Silanolgruppen mit aus Epoxygruppen hergestellten Hydroxygruppen.
- (C) Addition von Silanolgruppen an Epoxygruppen.
- (D) Addition von Hydroxygruppen an Epoxygruppen.
- (E) Ionische Polymerisation von Epoxygruppen.

Folglich erlauben niedrige Temperaturen von Raumtemperatur von ungefähr 100°C die leichte vernetzende Härting, wobei auch verschiedene Härtingsreaktionen nahezu zur selben Zeit bewirkt werden, so daß die Zusammensetzung mit einem verminderten Unterschied im Härtingsgrad zwischen Oberfläche und Innerem gehärtet werden kann. Das gehärtete Produkt zeigt deshalb ausreichende Härte und hohe Oberflächenglätte, fast ohne Schrumpfung. Wenn das Macromonomer frei von Hydroxylgruppen ist, treten Härtingsreaktionen, an denen Silanolgruppen beteiligt sind, im Inneren der Harzmasse nicht leicht auf, während Härtingsreaktionen, an denen Epoxygruppen beteiligt sind, unter effektiver Härting des inneren Teils auftreten.

Da die Harzkomponente keine Alkoxygruppen oder nur eine relativ kleine Menge an Alkoxygruppen enthält, liefern die Härtingsreaktionen verminderte Mengen an Nebenprodukten, mit dem Ergebnis, daß das gehärtete Produkt zufriedenstellende Eigenschaften bezüglich Biegefestigkeit, Bindungsfestigkeit, usw. zeigt. Da die Verdampfung des Chelatisierungsmittels die Härting der vorliegenden Harzmasse einleitet, kann die Harzmasse für längere Zeit mit guter Stabilität in einem verschlossenen Behälter aufbewahrt werden.

Die vorliegende Harzmasse enthält als Harzkomponente ein Vinylcopolymeres, das als Monomerkomponente ein Polysiloxan-Macromonomer umfaßt. Dieses Macromonomere zeigt ein Hauptgerüst aus Siloxanbindungen, wobei aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen, Phenyl-, Hydroxyl-, Alkoxygruppen, polymerisierbare ungesättigte Bindungen usw. direkt oder indirekt an das Si der Siloxanbindung gebunden sind. Das Macromonomer kann erhalten werden durch Umsetzung einer Verbindung (A), dargestellt durch die Formel



in welcher  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  wie oben definiert sind, mit einer Verbindung (B), dargestellt durch die Formel



in welcher  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  und  $n$  wie oben definiert sind.

In der obigen Formel (I), die die Verbindung (A) darstellt, ist  $R_1$  eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Phenyl und  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  sind jeweils Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxy.  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  können alle gleich oder unterschiedlich sein oder wenigstens eine dieser Gruppen kann von den anderen verschieden sein.

In der Verbindung (A) sind Beispiele für Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen geradkettige oder verzweigte Gruppen wie z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy und dgl. Beispiele für aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen sind Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl und dgl., d. h. geradkettige oder verzweigte Gruppen.

Methyl und Phenyl sind besonders bevorzugt als  $R_1$  in der Verbindung (A). Bevorzugt als  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy und Hydroxy. Beispiele für bevorzugte Verbindungen (A) sind Methyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Butyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyltributoxysilan, Phenyltrisilanol, Methyltrisilanol und dgl., von denen Methyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan und Phenyltrisilanol besonders bevorzugt sind. Diese Verbindungen können allein oder in Kombination verwendet werden.

In der obigen Verbindung (B) steht  $R_5$  für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  repräsentieren jeweils Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen.  $n$  ist eine ganze Zahl von 1 bis 6.  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  können alle gleich oder verschieden sein oder wenigstens eine dieser Gruppen kann von den anderen verschieden sein. Jedoch ist wenigstens eine dieser Gruppen Hydroxy oder Alkoxy.

In der Verbindung (B) sind Beispiele für aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen diejenigen, die für die Verbindung (A) angeführt wurden. Methoxy, Ethoxy und Hydroxygruppen sind besonders bevorzugt als  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  und  $n$  liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 4. Beispiele für bevorzugte Verbindungen (B) sind

$\gamma$ -Acryloxyethyltriethoxysilan,  
 $\gamma$ -Methacryloxyethyltriethoxysilan,  
 $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan,  
 $\gamma$ -Methacryloxypropyltriethoxysilan,  
 $\gamma$ -Acryloxypropyltrimethoxysilan,

$\gamma$ -Methacryloxybutyltriethoxysilan,  
 $\gamma$ -Acryloxypropyltrisilanol und dgl.  
 Besonders bevorzugt unter diesen Beispielen sind  
 $\gamma$ -Acryloxyethyltriethoxysilan,  
 5  $\gamma$ -Methacryloxyethyltriethoxysilan,  
 $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan,  
 $\gamma$ -Methacryloxypropyltriethoxysilan und  
 $\gamma$ -Acryloxypropyltrisilanol.

Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

10 Erfindungsgemäß kann das Polysiloxan-Macromonomer hergestellt werden durch Umsetzung der Verbindung (A) mit der Verbindung (B). Die Mengen der 2 Verbindungen, bezogen auf die Gesamtmenge derselben, liegt bei 70 bis 99,999 Mol-%, vorzugsweise 90 bis 99,9 Mol-%, und insbesondere 95 bis 99 Mol-%, der Verbindung (A) und bei 30 bis 0,001 Mol-%, vorzugsweise 10 bis 0,1 Mol-%, insbesondere 5 bis 1 Mol-%, der Verbindung (B). Falls die Menge an Verbindung (A) weniger als 70 Mol-% beträgt, tendiert die Mischung dazu,
 15 während der Copolymerisationsreaktion zu gelieren, während, wenn diese Menge größer als 99,999 Mol-% ist, die Menge an uncopolymerisiertem Polysiloxan zunimmt und so die Harzlösung trübe und deshalb wenig erwünscht macht.

20 Die Reaktion zwischen den Verbindungen (A) und (B) wird bewerkstelligt durch die dehydratisierende Kondensation der Hydroxylgruppen, die in diesen Verbindungen enthalten sind und/oder der Hydroxylgruppen, die auf die Hydrolyse der Alkoxygruppen dieser Verbindungen zurückzuführen sind. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen beinhaltet die Umsetzung zusätzlich zu der Dehydratisierungsreaktion eine dealkoholisierende Kondensation.

Obwohl die Reaktion in Abwesenheit von Lösungsmittel durchgeführt werden kann, ist es wünschenswert, die Reaktion in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel, in dem beide Verbindungen (A) und (B) löslich
 25 sind, durchzuführen. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie z. B. Heptan, Toluol, Xylol, Octan und Mineralgeist (mineral spirit), Esterlösungsmittel, wie z. B. Ethylacetat, n-Butylacetat, Isobutylacetat, Methylcelluloseacetat und Butylcarbitolacetat, Ketonlösungsmittel, wie z. B. Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Diisobutylketon, alkoholische Lösungsmittel, wie z. B. Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, sec-Butanol und Isobutanol, Etherlösungsmittel, wie z. B. n-Butylether, Dioxan, Ethylenglycolmonomethylether und Ethylenglycolmonoethylether, und dgl. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in
 30 Kombination verwendet werden.

Wenn die Verbindungen (A) und (B) in Form einer Lösung verwendet werden, beträgt die Gesamtkonzentration dieser Verbindungen in der Lösung geeigneterweise wenigstens 5 Gew.-%.

35 Erfindungsgemäß werden die Verbindungen (A) und (B) in geeigneter Weise bei Temperaturen von ungefähr 20 bis ungefähr 180°C, vorzugsweise ungefähr 50 bis ungefähr 120°C, umgesetzt. Die Umsetzungsdauer beträgt geeigneterweise gewöhnlich ungefähr 1 bis ungefähr 40 Stunden.

Gegebenenfalls kann die Umsetzung in Anwesenheit eines Polymerisationsinhibitors durchgeführt werden, der die Polymerisationsreaktion aufgrund von ungesättigten Bindungen in der Verbindung (B) effektiv verhindert. Beispiele für geeignete Inhibitoren sind Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether und ähnliche Chinon-
 40 verbindungen.

Das Reaktionssystem der Verbindungen (A) und (B) für die Herstellung des Polysiloxan-Macromonomeren kann Tetraalkoxysilan, Dialkyldialkoxysilan oder dgl., welche in einer Menge von bis zu ungefähr 20 Mol-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindungen (A) und (B), eingesetzt werden, enthalten.

45 Wenn R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> in den Verbindungen (A) und (B) alle für Hydroxy stehen, ist es wünschenswert, die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel unter Erhitzen und Rühren zwecks dehydratisierender Kondensation durchzuführen.

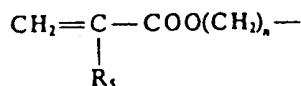
Wenn weiterhin wenigstens eine der Verbindungen (A) und (B) an Si gebundene Alkoxygruppen aufweist, ist es bevorzugt, vor der Kondensation eine Hydrolyse durchzuführen. Die Durchführung der Hydrolyse wird
 50 erforderlich, wenn alle Gruppen R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> Alkoxygruppen sind. Die Hydrolysereaktion und die Kondensationsreaktion können kontinuierlich in Anwesenheit von Wasser und einem Katalysator unter Erhitzen und Rühren durchgeführt werden. Die Wassermenge, die für diese Reaktionen verwendet wird, liegt, obwohl sie nicht besonders begrenzt ist, vorzugsweise bei wenigstens ungefähr 0,1 Mol pro Mol Alkoxy. Bei Anwesenheit von weniger als 0,1 Mol Wasser tendieren die beiden Verbindungen dazu, weniger reaktiv zu werden. Besonders bevorzugt wird die Verwendung eines großen Wasserüberschusses. In dem Falle, in dem die Kondensationsreaktion einen Alkohol liefert, der in Wasser schwer löslich ist, dient die Verwendung einer Kombination
 55 aus Wasser und einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel dazu, das Reaktionssystem einheitlich zu machen. Bevorzugt für die Verwendung als wasserlösliches organisches Lösungsmittel sind die oben erwähnten alkoholischen, Ester-, Ether- und Ketonlösungsmittel. Saure oder alkalische Katalysatoren können als Katalysatoren für die Hydrolysereaktion eingesetzt werden. Beispiele für geeignete saure Katalysatoren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und dgl.

60 Beispiele für geeignete alkalische Katalysatoren sind Natriumhydroxid, Triethylamin, Ammoniak und dgl. Es ist vorteilhaft, den Katalysator in einer Menge von ungefähr 0,0001 bis ungefähr 5 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen (A) und (B), einzusetzen.

65 Das erfindungsgemäß einzusetzende Polysiloxan-Macromonomer weist ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von ungefähr 400 bis ungefähr 100 000, vorzugsweise ungefähr 1000 bis ungefähr 20 000, auf. Falls dieser Wert unter ungefähr 400 liegt, tendiert das Copolymerisationsreaktionssystem zur Gelierung, während, wenn dieser Wert ungefähr 100 000 überschreitet, es wahrscheinlich ist, daß er zu verschlechterter Kompatibilität

führt und deshalb unerwünscht ist.

Das durch die Reaktion der Verbindungen (A) und (B) in der vorliegenden Erfindung hergestellte Hauptgerüst des Polysiloxan-Macromonomeren umfaßt eine Siloxanbindung. Das Hauptgerüst hat eine vorwiegend lineare Struktur, Leiterstruktur oder eine Struktur, die eine Kombination dieser Strukturen darstellt. Unter dem Gesichtspunkt der Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, Wärme und Licht ist es bevorzugt, ein Macromonomer mit einer Leiterstruktur oder ein Macromonomer mit einer Kombinationsstruktur mit einem größeren Anteil an Leiterstruktur zu verwenden. Die Struktur des Macromonomeren kann selektiv nach Wunsch bestimmt werden gemäß dem Verhältnis zwischen der Verbindung (A) und der Verbindung (B), der Mengen an Wasser und Säurekatalysator, usw. Das Polysiloxan-Macromonomere hat eine Struktur, in welcher das Si der Siloxanbindung daran gebundene Gruppen aufweist, wie z. B.  $R_1$  bis  $R_4$ ,  $R_6$  bis  $R_8$ , eine Gruppe der Formel



und dgl.

In dem Macromonomeren sind wenigstens zwei funktionelle Gruppen pro Molekül an das Si gebunden, wobei diese Gruppe aus Hydroxy und Alkoxy ausgewählt sind. Diese Gruppen bilden eine Silanolgruppe oder Alkoxy-silangruppe.

Es wird weiter bevorzugt, daß das Polysiloxan-Macromonomere durchschnittlich 0,2 bis 1,9, vorzugsweise 0,6 bis 1,4, und insbesondere 0,9 bis 1,2, polymerisierbare ungesättigte Bindungen aufweist. Wenn eine sehr kleine Zahl an polymerisierbaren ungesättigten Bindungen anwesend ist, tendiert das Copolymerisationsreaktionsprodukt dazu, trübe zu werden, während bei einem Überschuß an solchen Bindungen das Macromonomere wahrscheinlich während der Reaktion geliert und deshalb unerwünscht ist.

Die Zahl der ungesättigten Bindungen im Macromonomeren kann durch das folgende Verfahren bestimmt werden:

(1) Verschiedene Polysiloxan-Macromonomere werden durch Umsetzung der Verbindung (A) mit der Verbindung (B) in in geeigneter Weise variierenden Verhältnissen hergestellt.

(2) Ein nicht-funktionelles Vinylmonomeres mit nur einem polymerisierbaren ungesättigten Bindungsteil als mit den obigen Macromonomeren reaktiven Teil wird mit den Macromonomeren in variierenden Verhältnissen unter Erhalt verschiedener Vinylcopolymerer umgesetzt. Beispiele für nicht-funktionelle Vinylmonomere, die verwendet werden können, sind Styrol, Vinyltoluol, Acrylnitril, ein Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem einwertigen Alkohol, und dgl.

(3) Die Molekulargewichtsverteilungen der resultierenden Vinylcopolymeren werden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

(4) Wenn die unter Verwendung des Macromonomeren und des nicht-funktionellen Vinylmonomeren in variierenden Verhältnissen erhaltenen Copolymeren ungefähr das gleiche Spitzenmolekulargewicht (Molekulargewicht für den höchsten Gehalt) aufweisen und Verteilungskurven mit einem einzelnen Peak, frei von Komponenten mit niedrigem Molekulargewicht (Macromonomere ohne ungesättigte Bindung) oder Komponenten mit hohem Molekulargewicht (Copolymere von Macromonomeren mit wenigstens zwei ungesättigten Bindungen), kann man davon ausgehen, daß das eingesetzte Macromonomere durchschnittlich eine polymerisierbare ungesättigte Bindung pro Molekül besessen hat.

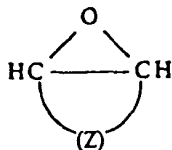
(5) Die durchschnittliche Zahl von polymerisierbaren ungesättigten Bindungen in den anderen Macromonomeren kann ermittelt werden durch

$$\frac{[B][A]}{[B_1][A_1]}$$

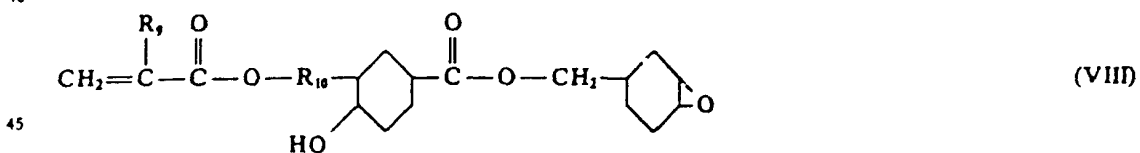
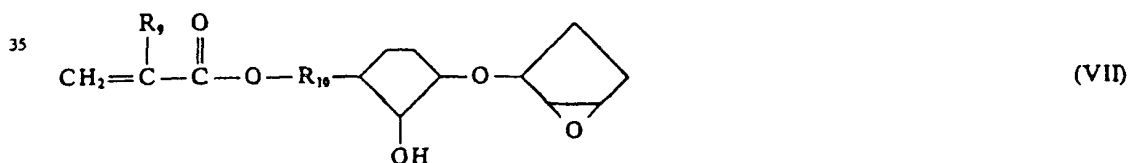
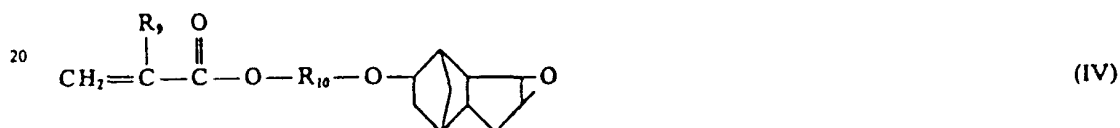
worin [A] die verwendete Molzahl der Verbindung (A), [B] die verwendete Molzahl der Verbindung (B) und  $[A_1]$  und  $[B_1]$  die Molzahlen der Verbindung (A) bzw. der Verbindung (B) darstellen, die eingesetzt wurden, um das Macromonomere mit durchschnittlich einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung zu liefern.

Wenn z. B. angenommen wird, daß das Molverhältnis von Verbindung (B) zu Verbindung (A) = 1/20 ein Macromonomeres mit einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung liefert, dann gibt das molare Verhältnis der Verbindung (B) zur Verbindung (A) von 0,9 : 20 ein Macromonomeres mit durchschnittlich 0,9 polymerisierbaren ungesättigten Bindungen.

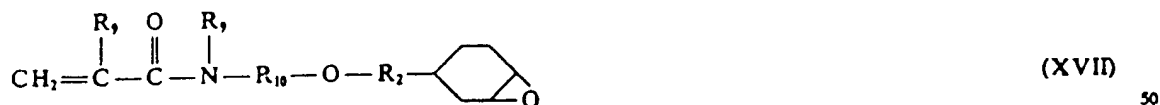
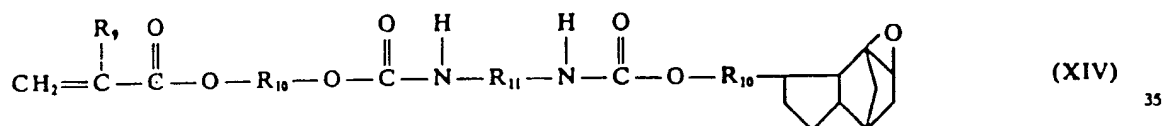
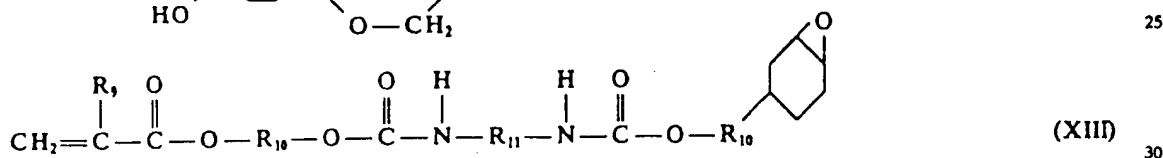
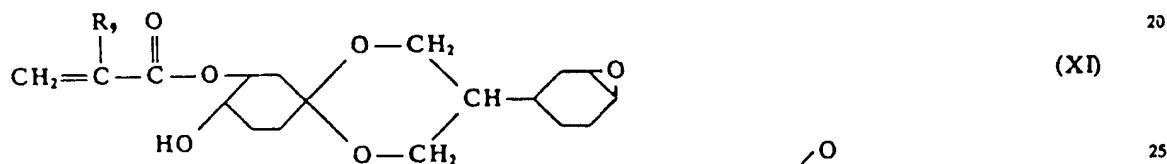
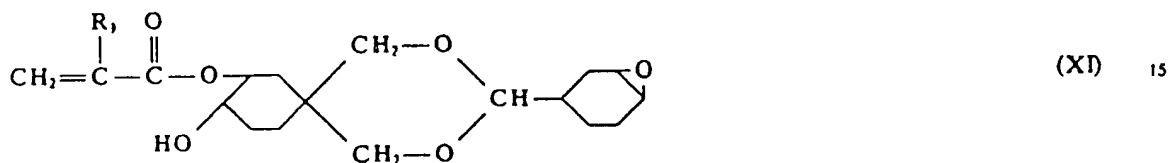
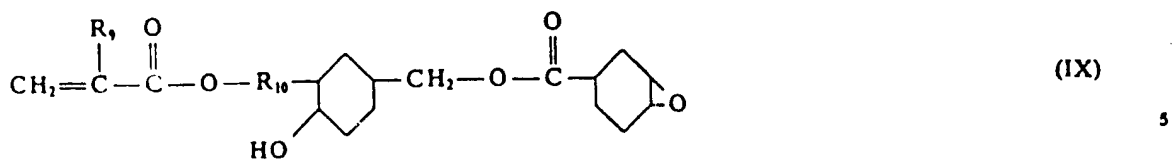
Die andere Monomerkomponente des Vinylcopolymeren, das erfindungsgemäß eingesetzt werden soll, d. h. das Epoxy-enhaltende Vinylmonomere (alicyclisches Epoxy-enhaltendes Vinylmonomeres) weist an ihrem Ende die Gruppe



auf, in welcher (Z) dieselbe Bedeutung wie oben hat; und ist vorzugsweise ein Vinylmonomeres, das jeweils mindestens eine Epoxygruppe, eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte polymerisierbare Bindung und eine Carbonylgruppe aufweist. Besonders bevorzugt ist ein Vinylmonomeres, in welchem die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte polymerisierbare Bindung mit der Doppelbindung der Carbonylgruppe konjugiert ist. Beispiele für bevorzugte alicyclische Epoxy-enthaltende Vinylmonomere sind die durch die folgenden Formeln (III) bis (XVII) dargestellt.



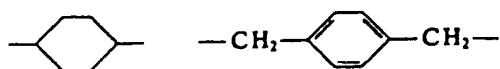




In den obigen Formeln steht  $\text{R}_9$  für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe,  $\text{R}_{10}$  ist eine zweiwertige aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}_{11}$  ist eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen.

Die alicyclischen Epoxy-enthaltenden Vinylmonomeren, die durch die Formeln (III) bis (XVII) dargestellt werden, sind im Hinblick auf ihre Härbarkeit bevorzugt.

Beispiele für zweiwertige aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen  $\text{R}_{10}$  mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind Methylen, Ethylen, Propylen, Tetramethylen, Ethylethylen, Pentamethylen, Hexamethylen und dgl. Beispiele für zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppen  $\text{R}_{11}$  mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind Methylen, Ethylen, Propylen, Tetramethylen, Ethylethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Polymethylen, Phenylen,



und dgl.

Die Harzkomponente der vorliegenden Harzmassen ist ein Vinylcopolymeres, das als seine Monomerkompo-

nenten Polysiloxan-Macromonomere und das alicyclische Epoxy-enthaltende Vinylmonomere umfaßt. Gegebenenfalls kann das Copolymere ein solches sein, das noch andere polymerisierbare Vinylmonomere als weitere Monomerkomponenten zusätzlich zu den obigen Monomerkomponenten umfaßt.

- 5 Solch andere polymerisierbare Vinylmonomere können ausgewählt werden aus einer großen Vielfalt von Monomeren gemäß den gewünschten Eigenschaften. Typische Beispiele für solche Vinylmonomere sind die folgenden:

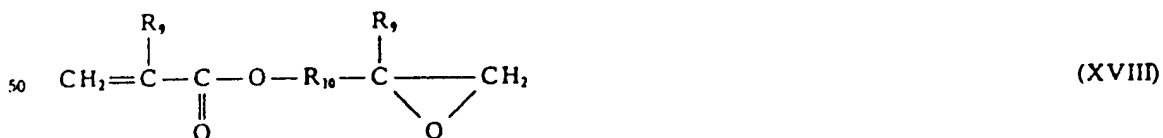
- (a) Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure  
 C<sub>1</sub> bis C<sub>18</sub>-Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, wie z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, Octylacrylat, Laurylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Octylmethacrylat und Laurylmethacrylat; C<sub>2</sub> bis C<sub>18</sub>-Alkoxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, wie z. B. Methoxybutylacrylat, Methoxybutylmethacrylat, Methoxyethylacrylat, Methoxyethylmethacrylat, Ethoxybutylacrylat und Ethoxybutylmethacrylat; C<sub>2</sub> bis C<sub>8</sub>-Alkenylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, wie z. B. Allylacrylat und Allylmethacrylat; C<sub>2</sub> bis C<sub>8</sub>-Hydroxyalkylester von Acrylsäure und Methacrylsäure, wie z. B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat und Hydroxypropylmethacrylat; und C<sub>3</sub> bis C<sub>18</sub>-Alkenyloxyalkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, wie z. B. Allyloxyethylacrylat und Allyloxyethylmethacrylat.
- (b) Vinylaromatische Verbindungen  
 Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol und p-Chlorstyrol.
- (c) Polyolefinische Verbindungen  
 Butadien, Isopren und Chloropren.
- (d) Andere Verbindungen  
 Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylisopropenylketon, Vinylacetat, Veova-Monomer (Produkt der Shell Chemical), Vinylpropionat, Vinylpivalat, etc.

Unter den obigen Beispielen für andere polymerisierbare Vinylmonomere führen die Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure bei ihrem Einsatz zu verbesserter Härbarkeit.

- 30 Die Monomeren zur Herstellung des Vinylcopolymeren, das in der Harzmasse der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden soll, werden in den folgenden Mengen verwendet. Wenn das Copolymere aus zwei Komponenten zusammengesetzt ist, d. h. aus Polysiloxan-Macromonomerem und alicyclischem Epoxy-enthaltendem Vinylmonomerem, werden 0,01 bis 98 Gew.-% des ersteren und 99,99 bis 2 Gew.-% des letzteren, vorzugsweise 0,1 bis 80 Gew.-% des ersteren und 99,9 bis 20 Gew.-% des letzteren, verwendet. Wenn die Menge an eingesetztem Polysiloxan-Macromonomer kleiner als der obige Bereich ist, kann dies zu einer verminderten Härbarkeit führen, während Mengen, die den obigen Bereich übersteigen, unerwünscht sind, weil das gehärtete Produkt dann schlechtere Eigenschaften zeigt und zum Schrumpfen tendiert.

- Wenn weiterhin andere polymerisierbare Vinylmonomere zusätzlich zu den zwei obigen Typen von Monomeren eingesetzt werden, werden 0,01 bis 80 Gew.-% des Polysiloxan-Macromonomeren, 1 bis 90 Gew.-% des alicyclischen Epoxy-enthaltenden Vinylmonomeren und bis zu 98,99 Gew.-% anderer polymerisierbarer Vinylmonomere eingesetzt. Noch bevorzugter ist die Verwendung von 0,1 bis 60 Gew.-% Polysiloxan-Macromonomer, 3 bis 60 Gew.-% vom alicyclischen Epoxy-enthaltenden Vinylmonomeren und 10 bis 96,9 Gew.-% anderer polymerisierbarer Vinylmonomere. Es ist unerwünscht, das Macromonomere und das alicyclische Epoxy-enthaltende Vinylmonomere in Mengen außerhalb der obigen Bereiche einzusetzen, wobei die Gründe dafür dieselben wie oben sind.

- 45 In der erfindungsgemäßen Harzmasse kann das alicyclische Epoxy-enthaltende Vinylmonomere teilweise durch ein Vinylmonomeres ersetzt werden, das durch die Formel (XVIII)



- dargestellt wird, in welcher R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> wie oben definiert sind. Das Vinylmonomere der Formel (XVIII) kann in einer Menge von bis zu ungefähr 90 Gew.-%, vorzugsweise bis zu ungefähr 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an alicyclischem Epoxy-enthaltendem Vinylmonomerem und Vinylmonomerem der Formel (XVIII), eingesetzt werden.

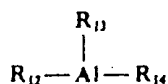
- Das Copolymere kann durch dasselbe Verfahren und unter denselben Bedingungen hergestellt werden, die gewöhnlich für die Herstellung acrylischer und Vinyl-Harze verwendet werden. Zum Beispiel kann das Copolymere hergestellt werden durch Auflösen oder Dispergieren der Monomerkomponenten in einem organischen Lösungsmittel und Erhitzen der Lösung oder Dispersion auf eine Temperatur von ungefähr 60 bis 180°C unter Rühren in Anwesenheit eines radikalischen Polymerisationsinitiators. Die Reaktion wird normalerweise ungefähr 1 Stunde bis ungefähr 10 Stunden lang durchgeführt. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind diejenigen, die bereits oben angegeben wurden, einschließlich der aliphatischen Lösungsmittel, Etherlösungsmittel, Esterlösungsmittel, Kohlenwasserstofflösungsmittel und dgl. Wenn ein Kohlenwasserstofflösungsmittel verwendet wird, wird es angesichts der Löslichkeit vorzugsweise in Kombination mit anderen Lösungsmitteln verwendet. Der radikalische Polymerisationsinitiator kann irgendeiner der normalerweise verwendeten sein. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzoylperoxid, t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und ähnliche Peroxide.

Azoisobutyronitril, Azobisdimethylvaleronitril und ähnliche Azoverbindungen.

Vorzugsweise weist das Vinylcopolymer ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von ungefähr 3000 bis ungefähr 200 000, noch bevorzugter ungefähr 10 000 bis ungefähr 80 000, auf.

Die vorliegende Harzmasse umfaßt das aus dem oben erwähnten Polysiloxan-Macromeren und dem alicyclischen Epoxy-enthaltenden Vinylmonomeren als dessen monomeren Bestandteilen hergestellte Vinylcopolymer und eine 6fach koordinierte Organoaluminium-Chelatverbindung und/oder eine 8fach koordinierte Organozirkon-Chelatverbindung, die als vernetzendes Härtungsmittel dient.

Die 6fach koordinierte Organoaluminium-Chelatverbindung ist vorzugsweise eine solche, die erhalten wurde durch Behandlung einer Organoaluminiumverbindung mit einem Chelatisierungsmittel. Geeignete Organoaluminiumverbindungen sind Verbindungen, die durch die folgende Formel dargestellt werden:



(XIX)

in welcher  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  und  $R_{14}$  jeweils Alkoxy mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Aryl, Alkenyl oder Mercapto- oder Amino-substituierte Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei wenigstens eine der Gruppen  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  und  $R_{14}$  Alkoxy oder Alkoxyalkoxy ist. Beispiele für Alkoxygruppen mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen für die Organoaluminiumverbindungen sind Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, tert-Butoxy, n-Pentoxy, Isoamyl, n-Hexyloxy, n-Heptyloxy, n-Octyloxy und dgl. Beispiele für Alkoxyalkoxygruppen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen sind Methoxymethoxy, Methoxyethoxy, Ethoxybutoxy, Butoxypentoxy und dgl. Beispiele für Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Amyl und dgl. Beispiele für Arylgruppen sind Phenyl, Toluy und dgl. Beispiele für Alkenylgruppen sind Vinyl, Allyl und dgl. Beispiele für Mercapto- oder Amino-substituierte Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind  $\gamma$ -Mercaptopropyl, Aminoethyl, Aminopropyl, Aminobutyl und dgl.

Beispiele für bevorzugte Organoaluminiumverbindungen sind Aluminiumisopropylat, Aluminium-sec-butylat, Aluminium-tert-butylat und dgl.

Beispiele für geeignete Chelatisierungsmittel, die mit solchen Organoaluminiumverbindungen umgesetzt werden sollen, sind niedere Alkanolamine (wie z. B. Triethanolamin, Diethanolamin und Dimethylaminoethanol), Acetoacetate (wie z. B. Methylacetoacetat und Ethylacetoacetat), Diketonalkohole (wie z. B. Diacetonolol), Diketone (wie z. B. Acetylaceton), Glykole (wie z. B. Ethylenglykol und Octylenglykol), Hydroxycarbonsäuren (wie z. B. Milchsäure und Weinsäure), Dicarbonsäuren und Ester derselben (wie z. B. Maleinsäure und Ethylmalonat), Salicylsäure, Catechol, Pyrogallol usw. Unter diesen Beispielen werden die niederen Alkanolamine, Hydroxycarbonsäuren und Diketone bevorzugt.

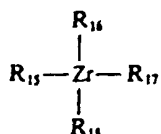
Die Organoaluminium-Chelatverbindung, die mit Vorteil in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist eine Verbindung, in der weder Hydroxy- noch Alkoxygruppen direkt an das Aluminiumatom gebunden sind. Wenn die Aluminiumchelate-Verbindung direkt an das Aluminiumatom gebundene Hydroxy- oder Alkoxygruppen aufweist, hat die Harzmasse, die die Chelatverbindung enthält, eine geringe Lagerstabilität und liefert Beschichtungen, die nach der Härtung eine schlechte Oberflächenglätte aufweisen.

Beispiele für bevorzugte 6fach koordinierte Organoaluminium-Chelatverbindungen sind

Aluminiumtris(ethylacetoacetat),  
Tris(trifluoracetylacetonato)aluminium,  
Tris(hexafluoracetylacetonato)aluminium,  
Tris(ethylacetoacetato)aluminium,  
Tris(n-propylacetoacetato)aluminium,  
Tris(iso-propylacetoacetato)aluminium,  
Tris(n-butylacetoacetato)aluminium,  
Tris(salicylaldehydato)aluminium,  
Tris(2-ethoxycarbonylphenolat)aluminium,  
Tris(acetylacetonato)aluminium,  
Tris(ethylacetonato)aluminium und dgl.

Diese Verbindungen können teilweise kondensiert sein.

Geeignete 8fach koordinierte Organo-Zirkon-Chelatverbindungen sind diejenigen, die hergestellt werden durch Behandlung von Organozirkoniumverbindungen mit einem Chelatisierungsmittel. Geeignete Organozirkoniumverbindungen sind Verbindungen, die durch die folgende Formel



(XX)

dargestellt werden, in welcher  $R_{15}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  und  $R_{18}$  jeweils Alkoxy mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Aryl, Alkenyl oder eine Mercapto- oder Amino-substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei wenigstens zwei der Gruppen

R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> und R<sub>18</sub> Alkoxy- und/oder Alkoxyalkoxygruppen sind.

Beispiele für Gruppen, die durch R<sub>15</sub> bis R<sub>18</sub> repräsentiert werden, sind dieselben wie jene, die oben für die Gruppen R<sub>12</sub> bis R<sub>14</sub> der Organoaluminiumverbindungen als Beispiele angegeben wurden.

Beispiele für bevorzugte Organo-Zirkonium-Verbindungen sind Tetramethylzirkonat, Tetraethylzirkonat, 5 Tetraisopropylzirkonat, Tetra-n-butylzirkonat, Tetraisobutylzirkonat und Tetra-tert-butylzirkonat.

Geeignete Chelatisierungsmittel, die mit solchen Organo-Zirkon-Verbindungen umgesetzt werden sollen, sind diejenigen, die bereits als Beispiele bei den Aluminiumverbindungen angegeben wurden.

Die Organo Zirkon-Chelatverbindung, die mit Vorteil in der vorliegenden Erfindung verwendet werden soll, ist eine Verbindung, in der weder Hydroxy- noch Alkoxygruppen direkt an das Zirkonium gebunden sind. 10 Wenn die Zirkon-Chelatverbindung Hydroxy- oder Alkoxygruppen aufweist, die direkt an das Zirkoniumatom gebunden sind, dann weist die Harzmasse, die die Verbindung enthält, eine verschlechterte Lagerstabilität auf und ergibt nach der Härtung eine schlechte Glätte, so daß die Verbindung nicht wünschenswert ist.

Beispiele für bevorzugte 8fach koordinierte Organo-Zirkonium-Chelatverbindungen sind

Tetrakis(oxalsäure)zirkon, Tetrakis(acetylaceton)zirkon,

15 Tetrakis(n-propylacetoacetato)zirkon,

Tetrakis(ethylacetoacetato)zirkon und

Tetrakis(salicylaldehydato)zirkon.

Derartige Verbindungen können auch teilweise kondensiert sein.

Die vorliegende Harzmasse umfaßt die 6fach koordinierte Organoaluminium-Chelatverbindung und/oder 20 8fach koordinierte Organo-Zirkon-Chelatverbindung, die als vernetzendes Härtungsmittel dient, in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile des Copolymeren. Wenn die Menge des vernetzenden Härtungsmittels geringer ist als der obige Bereich, dann neigt die Harzmasse zu einer geringeren vernetzenden Härbarkeit, während bei Mengen, die den obigen Bereich überschreiten, ein Teil des Mittels im gehärteten Produkt verbleibt, was zu einer geringeren Wasserbeständigkeit führt und deshalb 25 unerwünscht ist.

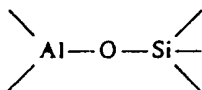
Es ist möglich, gegebenenfalls in die vorliegende Harzmasse ein Epoxy-enhaltendes Harz, wie z. B. Epikote 1001 (Produkt der Shell Chemical) oder ein Hydroxyl-enhaltendes Harz (wie z. B. Styrol-Allylalkohol-Copolymer) einzuverleiben. Vorzugsweise werden diese Harze in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Masse, eingesetzt.

Die vorliegende Harzmasse kann in Form einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel, wie auf Vorrat oder unmittelbar vor der Verwendung hergestellt, eingesetzt werden. Obwohl dies nicht beschränkend aufzufassen ist, sind angesichts der Härtungsgeschwindigkeit der Masse bevorzugte organische Lösungsmittel jene mit einem Siedepunkt bis ungefähr 150°C. Beispiele für bevorzugte organische Lösungsmittel sind Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie z. B. Toluol und Xylol, Ketonlösungsmittel, wie z. B. Methylethylketon und Methylisobutylketon, Esterlösungsmittel, wie z. B. Ethylacetat und Butylacetat, Etherlösungsmittel, wie z. B. Dioxan und 35 Ethylenglykoldiethylether, alkoholische Lösungsmittel, wie z. B. Butanol und Propanol. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in einer geeigneten Kombination verwendet werden. Wenn alkoholische Lösungsmittel verwendet werden, ist es angesichts der Löslichkeit des Harzes wünschenswert, diese Lösungsmittel zusammen mit anderen Lösungsmitteln zu verwenden. Der Harzgehalt in der Harzlösung liegt im allgemeinen bei ungefähr 40 10 bis ungefähr 70 Gew.-%, obwohl dieser Gehalt unter Berücksichtigung der beabsichtigten Verwendung variabel ist.

Das Verfahren zum Auftragen der vorliegenden Harzmasse ist nicht besonders beschränkt, sondern kann jedes übliche Beschichtungsverfahren, wie z. B. Sprühbeschichtung, Walzenbeschichtung und Bürstenbeschichtung, sein.

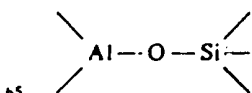
Die erfindungsgemäße Harzmasse kann leicht durch Vernetzung bei niedriger Temperatur bis zu 100°C gehärtet werden. Zum Beispiel kann die Masse bei Raumtemperatur ohne jedes Erhitzen normalerweise in ungefähr 8 Stunden bis ungefähr 7 Tagen voll ausgehärtet werden. Beim Erhitzen auf ungefähr 40 bis ungefähr 100°C kann die Masse in ungefähr 5 Minuten bis ungefähr 3 Stunden vollständig ausgehärtet werden.

Die Härtungsreaktion der vorliegenden Masse beginnt mit der Verdampfung des Lösungsmittels und es wird angenommen, daß sie nach Art einer Kettenreaktion aufgrund der Verdampfung des Chelatisierungsmittels aus dem Vernetzungsmittel fortschreitet. Wahrscheinlich führt das Vernetzungsmittel zu folgendem Reaktionsmechanismus. Wenn z. B. eine Organoaluminium-Chelatverbindung als vernetzendes Härtungsmittel eingesetzt wird, folgt auf die Verdampfung des Chelatisierungsmittels die Reaktion der Organoaluminiumverbindung mit der Silanolgruppe, die sich vom Polysiloxan-Macromonomer ableitet, um in der ersten Stufe die Bindung 55

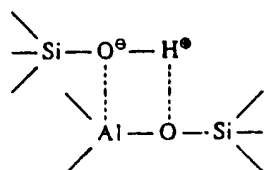


60 zu bilden.

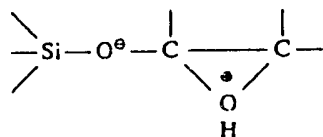
Anschließend daran wird in der zweiten Stufe eine Koordinationsbindung zwischen Silanol und



65 in der folgenden Form



gebildet, wodurch das Silanol polarisiert wird. Das polarisierte Silanol reagiert mit einer Epoxygruppe, wobei es ein Oxoniumsalz bildet, das durch die folgende Formel



dargestellt wird. Anschließend erfolgt die ionische Polymerisation von Epoxygruppen und die Additionsreaktion derselben mit Hydroxygruppen.

Im Falle der vorliegenden Harzmasse enthält das Vinylcopolymer, die Harzkomponente der Harzmasse, Silanolgruppen, die vom Polysiloxan-Macromonomeren stammen, Epoxygruppen, die vom alicyclischen, Epoxy-enthaltenden Vinylmonomeren abgeleitet sind, und andere funktionelle Gruppen. Demgemäß treten neben der wie oben angegebenen, katalytisch durch das vernetzende Härtungsmittel bewirkten Vernetzungsreaktion wahrscheinlich gleichzeitig verschiedene Härtungsreaktionen, die im folgenden angegeben sind, auf.

- (A) Kondensation der Silanolgruppen.
- (B) Kondensation von Silanolgruppen mit Hydroxygruppen aus Epoxygruppen.
- (C) Addition von Silanolgruppen an Epoxygruppen.
- (D) Addition von Hydroxylgruppen an Epoxygruppen.
- (E) Ionische Polymerisation von Epoxygruppen.

Da diese Härtungsreaktionen gleichzeitig stattfinden, kann die Harzmasse fast zur selben Zeit an der Oberfläche und im Inneren gehärtet werden. Dies verringert den Unterschied im Härtegrad zwischen der Oberfläche und dem Inneren des gehärteten Produkts, das deshalb eine ausreichende Härte zeigt und praktisch nicht schrumpft.

Wenn das Polysiloxan-Macromonomere in der vorliegenden Masse Alkoxygruppen enthält, die Alkoxysilangruppen bilden, muß die Masse hydrolysiert werden, um Silanolgruppen zu bilden. Diese Hydrolysereaktion findet in zufriedenstellender Weise in Anwesenheit einer kleinen Menge Wasser, z. B. der Luftfeuchtigkeit, statt. Die Hydrolysereaktion schreitet zwar im Inneren der Masse nicht ohne weiteres fort und falls das Macromonomere keine Silanolgruppen enthält, ist es schwierig, im Inneren der Masse eine Härtungsreaktion zu bewirken, an der die Silanolgruppen teilnehmen, aber der innere Teil kann vollständig durch die Reaktion gehärtet werden, an der Epoxygruppen beteiligt sind.

Die erfindungsgemäße Harzmasse zeigt die folgenden herausragenden Eigenschaften.

- (1) Die Masse kann durch Vernetzen bei niedrigen Temperaturen von bis zu 100°C leicht gehärtet werden. Wenn die Masse z. B. 30 Minuten bei 60°C gehärtet wird, liefert sie ein gehärtetes Produkt mit einer Gelfraktion von wenigstens 90%.
- (2) Die Härtungsreaktion erfordert kein Wasser oder schreitet in Anwesenheit einer kleinen Menge an Wasser, z. B. der Luftfeuchtigkeit, fort.
- (3) Die Harzmasse beginnt zu härten, wenn das Chelatisierungsmittel verdampft und kann deshalb in verschlossenen Behältern mit guter Stabilität gelagert werden.
- (4) Die Harzmasse ist frei von irgendwelchen Härtungsmitteln, wie z. B. Isocyanat, das hoch toxisch ist.
- (5) Die Kondensationsreaktion der Silanolgruppen, die ionische Polymerisationsreaktion der Epoxygruppen und andere Härtungsreaktionen treten gleichzeitig auf und folglich vermindern sie den Unterschied im Härtegrad zwischen der Oberfläche und dem Inneren, was zu einem Wegfall der Schrumpfung führt und wodurch man die Harzmasse in zufriedenstellender Weise für die Herstellung von Beschichtung mit erhöhter Dicke verwenden kann.
- (6) Die Harzmasse liefert gehärtete Produkte mit ausgezeichneten Eigenschaften, insbesondere hoher Wetter- und Wasserfestigkeit, bedingt durch die verminderte Menge an durch die Härtungsreaktion hervorgerufenen Nebenprodukten.
- (7) Bei der Harzmasse besteht eine geringe oder keine Wahrscheinlichkeit, daß sie bei der Härtung in der Oberflächenschicht ungehärtet bleibt; sie zeigt ausgezeichnete Eigenschaften bei der Mehrschichtenlackierung und der Überlackierung und liefert gehärtete Produkte, die bezüglich Haftung, Wärmebeständigkeit, Korrosion und Fleckenbildung, Wasserabstoßung usw. herausragende Eigenschaften zeigen. Wegen dieser ausgezeichneten Eigenschaften kann die vorliegende Harzmasse mit Vorteil zur Beschichtung von Kraftfahrzeugen, Behältern, außen verwendeten Baumaterialien, PCM (Vorbeschichtungsmetall; "precoat metal") usw. eingesetzt werden.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele näher erläutert.

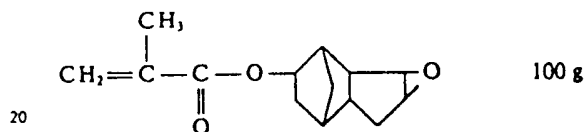
## Beispiel 1

	Methyltrimethoxysilan	2720 g (20 Mol)
	$\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan	256 g (1 Mol)
5	Entionisiertes Wasser	1134 g
	60%ige Salzsäure	2 g
	Hydrochinon	1 g

Die Mischung der obigen Verbindungen wurde bei 80°C 5 Stunden umgesetzt und das resultierende Polysiloxan-Macromonomere wurde abgetrennt. Das Macromonomere wies ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 2000 auf und besaß im Durchschnitt eine Vinylgruppe (polymerisierbare ungesättigte Bindung) und vier Hydroxylgruppen pro Molekül.

Das Macromonomere (300 g) wurde mit den folgenden Verbindungen gemischt:

15	Styrol	100 g
----	--------	-------



	n-Butylacrylat	500 g
	Azoisobutyronitril	20 g

25

Bei 120°C wurde die Mischung tropfenweise zu 1000 g Xylol gegeben und dann der Polymerisation unterworfen, um ein transparentes Copolymeres zu erhalten, das ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von ungefähr 20 000 aufwies.

30 Zu der Harzlösung (200 g, 50% Harzgehalt) wurden 3 g Aluminiumtris(ethylacetoacetat) gegeben und die Mischung wurde auf eine Glasplatte in einer Dicke von 100  $\mu\text{m}$  aufgetragen und bei 60°C 30 Minuten lang eingebrannt.

Nach der Härtung war die Beschichtung transparent und zeigte keine Schrumpfung. Die Gelfraktion (Aceton-Extraktionsrückstand: Rückflußtemperatur, 4 Stunden) betrug 93,5%.

35

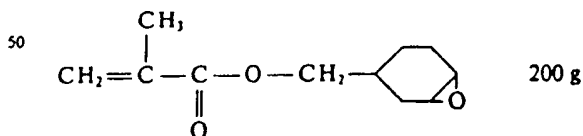
## Beispiel 2

	Phenyltrisilanol	7800 g (50 Mol)
	$\gamma$ -Acryloxypropyltrisilanol	200 g (1 Mol)
40	Toluol	4500 g

Die Mischung dieser Verbindungen wurde 3 Stunden bei 117°C umgesetzt, gefolgt von der Dehydratisierung, um das resultierende Polysiloxan-Macromonomere abzutrennen. Dieses Macromonomere wies ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 7000 auf und besaß im Durchschnitt eine Vinylgruppe und 5 bis 10 Hydroxylgruppen pro Molekül.

45 Das Macromonomere (100 g) wurde mit den folgenden Verbindungen gemischt:

	2-Hydroxyethylacrylat	100 g
--	-----------------------	-------



55	2-Ethylhexylmethacrylat	600 g
	Azoisobutyronitril	10 g

60 Die Mischung wurde tropfenweise zu 1000 g einer Butanol-Xylolmischung (Gewichtsverhältnis 1 : 1) von 120°C gegeben, um durch Polymerisation ein transparentes Copolymeres zu erhalten, das ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von ungefähr 40 000 aufwies.

65 Zu dieser Harzlösung (200 g, Harzgehalt 50%) wurden 0,3 g Tetrakis(acetylaceton)zirkon gegeben und die Mischung wurde auf eine Glasplatte in einer Dicke von 100  $\mu\text{m}$  aufgetragen und bei 60°C 30 Minuten lang eingebrannt.

Nach der Härtung war die Beschichtung transparent und zeigte keine Schrumpfung. Die Gelfraktion betrug 92,6%.

## Beispiel 3

Phenyltrimethoxysilan (48 Mol) wurde mit 2 Mol  $\gamma$ -Methacryloxyethyltriethoxysilan auf dieselbe Art und Weise wie in Beispiel 1 umgesetzt. Das erhaltene Polysiloxan-Macromonomere wies ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von ungefähr 5000 auf und besaß im Durchschnitt eine Vinylgruppe und 5 bis 10 Methoxygruppen pro Molekül.

Das Macromonomere (500 g) wurde mit den folgenden Verbindungen auf dieselbe Art und Weise wie in Beispiel 1 unter Verwendung von 14 g Azoisobutyronitril polymerisiert.

Styrol	70 g
Verbindung der Formel (VII)	
(in welcher R <sub>9</sub> Methyl und R <sub>10</sub> Ethylen ist)	80 g
n-Butylacrylat	350 g

Das erhaltene Copolymere wies ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von ungefähr 60 000 auf.

Zu der Harzlösung (200 g, Harzgehalt 50%) wurden 1,0 g Aluminiumtris(acetylaceton) gegeben und die Mischung wurde auf eine Glasplatte in einer Dicke von 100  $\mu$ m aufgetragen und bei 60°C 30 Minuten eingebrannt.

Nach der Härtung war die Beschichtung transparent und zeigte keine Schrumpfung. Die Gelfraktion betrug 93,1%.

## Beispiel 4

Methyltrimethoxysilan (29,1 Mol) wurde mit 0,9 Mol  $\gamma$ -Acryloxyethyltriethoxysilan auf dieselbe Art und Weise wie in Beispiel 1 umgesetzt. Das resultierende Polysiloxan-Macromonomere wies ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von ungefähr 15 000 auf und besaß im Durchschnitt eine Vinylgruppe und 5 bis 10 Methoxygruppen pro Molekül.

Diese Macromonomere (400 g) wurde mit den folgenden Verbindungen auf dieselbe Art und Weise wie in Beispiel 1 unter Verwendung von 7 g Azoisobutyronitril polymerisiert.

Hydroxyethylacrylat	70 g
Verbindung der Formel (XIII)	
(in welcher R <sub>9</sub> Methyl und R <sub>10</sub> Ethylen und R <sub>11</sub> Hexamethylen darstellt)	140 g
2-Ethylhexylmethacrylat	390 g

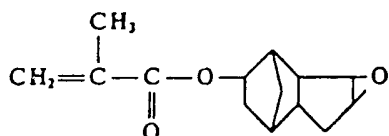
Das erhaltene Copolymere wies ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von ungefähr 70 000 auf.

Zu der Harzlösung (200 g, Harzgehalt 50%) wurden 10 g Tetrakis(ethylacetoacetato)zirkon gegeben und die Mischung wurde auf eine Glasplatte in einer Dicke von 100  $\mu$ m aufgetragen und bei Raumtemperatur (25°C) 24 Stunden lang stehengelassen.

Nach der Härtung war die Beschichtung transparent und zeigte keine Schrumpfung. Die Gelfraktion betrug 90,5%.

## Vergleichsbeispiel 1

Eine Lösung des Copolymeren wurde auf dieselbe Art und Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß die Verbindung der Formel



die in Beispiel 1 eingesetzt wurde, durch Glycidylacrylat ersetzt wurde. Zu dieser Harzlösung (200 g) wurde 3 g Aluminiumtris(ethylacetoacetat) gegeben und die Mischung wurde auf eine Glasplatte in einer Dicke von 100  $\mu$ m aufgetragen und bei 100°C 30 Minuten eingebrannt. Nach der Härtung war die Beschichtung transparent, aber zeigte eine gewisse Schrumpfung. Die Gelfraktion betrug 60,1%.

## Vergleichsbeispiel 2

Eine Lösung des Vinylcopolymeren wurde auf dieselbe Art und Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß 300 g des Macromonomeren von Beispiel 1 durch 300 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan ersetzt wurden. Zu dieser Harzlösung (200 g) wurden 3 g Aluminiumtris(ethylacetoacetat) gegeben und die Mischung wurde auf eine Glasplatte in einer Dicke von 100  $\mu$ m aufgetragen und bei 100°C 30 Minuten eingebrannt. Nach der Härtung war die Beschichtung zwar transparent, zeigte aber Schrumpfung.